

JP7025935

Publication Title:

PRODUCTION OF WATER-ABSORBING POLYMER HAVING IMPROVED WATER-ABSORPTIVITY

Abstract:

Abstract of JP7025935

PURPOSE:To obtain a water-absorbing polymer having excellent saturated water- absorption, water-absorbing rate and gel strength and suitable as sanitary material, etc., in high efficiency by polymerizing an aqueous solution of an alpha,beta-unsaturated carboxylic acid, etc., under specific condition and treating the obtained water-absorbing polymer with a cationic surfactant, etc.
CONSTITUTION:This water-absorbing polymer can be produced by polymerizing an aqueous solution of one or more monomers selected from alpha,beta-unsaturated carboxylic acid (e.g. acrylic acid), its derivative and their salt by a W/O-type reversed-phase suspension polymerization using hydrophobic inorganic fine powder as a polymerization dispersion agent and treating the surface of the obtained water-absorbing polymer with a cationic surfactant (e.g. dioleyldimethylammonium chloride) and hydrophilic inorganic fine powder. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-25935

(43)公開日 平成7年(1995)1月27日

| (51)Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|--------|-----|--------|
| C 0 8 F | 6/00 | M F U | | |
| | 2/32 | M C E | | |
| | 20/06 | M L P | | |

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平5-192675

(22)出願日 平成5年(1993)7月8日

(71)出願人 000183657

出光石油化学株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 西村 公一

山口県徳山市新宮町1番1号 出光石油化学株式会社内

(72)発明者 三好 進

山口県徳山市新宮町1番1号 出光石油化学株式会社内

(72)発明者 ▲鶴▼下 謙治

山口県徳山市新宮町1番1号 出光石油化学株式会社内

(74)代理人 弁理士 久保田 藤郎 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 吸水性の改良された吸水性ポリマーの製造方法

(57)【要約】

【構成】 α 、 β -不飽和カルボン酸、その誘導体及びそれらの塩よりなる群から選ばれた1又は2以上のモノマーの水溶液を、疎水性の無機微粉末を重合分散剤とする油中水滴型の逆相懸濁法で重合して吸水性ポリマーを製造し、次いで得られた吸水性ポリマーの表面を、カチオン性界面活性剤及び親水性の無機微粉末で処理することを特徴とする、吸水性の改良された吸水性ポリマーの製造方法。

【効果】 本発明の方法によれば、飽和吸水量、吸水速度、ゲル強度が著しく改善されていて、吸水性能の極めて良好なポリマーを製造することができる。しかも本発明の方法は、重合安定性が良く、重合槽壁や攪拌装置等へのポリマーの付着もない。従って、本発明は、衛生材料、農業・園芸材料等の分野で極めて有効に利用することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 α 、 β -不飽和カルボン酸、その誘導体及びそれらの塩よりなる群から選ばれた1又は2以上のモノマーの水溶液を、疎水性の無機微粉末を重合分散剤とする油中水滴型の逆相懸濁法で重合して吸水性ポリマーを製造し、次いで得られた吸水性ポリマーの表面を、カチオン性界面活性剤及び親水性の無機微粉末で処理することを特徴とする、吸水性の改良された吸水性ポリマーの製造方法。

【請求項2】 カチオン性界面活性剤が、第4級アンモニウム塩である請求項1記載の方法。

【請求項3】 吸水性ポリマーが、多孔質のものである請求項1記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、衛生材料や農業・園芸材料等として好適に用いることのできる吸水性ポリマーの製造方法に関し、詳しくは疎水性無機微粉末を重合分散剤とし、逆相懸濁重合法により吸水性ポリマーを製造し、次いで得られた吸水性ポリマーの表面をカチオン性界面活性剤及び親水性の無機微粉末で処理することにより、吸水性（飽和吸水量、吸水速度、ゲル強度）が改良された吸水性ポリマーを、重合安定性良く、しかも重合槽壁や攪拌装置等へのポリマーの付着なしに製造しうる方法に関する。

【0002】

【従来技術及び発明が解決しようとする課題】吸水性ポリマーは本質的に水に不溶であり、水を吸い、これを保持する性質を有しており、従来の紙、パルプ、海綿などに代わり、生理用品、おむつ、使い捨て雑巾などの衛生材料や、農業・園芸材料等として利用されている。このような吸水性ポリマーは近年、さらに新しい用途が開けつつある樹脂である。このため、吸水性ポリマーに関して種々の技術が開発されている。

【0003】従来より、水溶性モノマーを重合させて吸水性ポリマーを得る方法として、重合に不活性で、かつ、疎水性の溶媒中に、水溶性モノマーの水溶液を懸濁、分散させて重合する、いわゆる逆相懸濁法が知られている。そして、この逆相懸濁重合の際に用いられる重合分散剤或いは界面活性剤としては、①重合安定性が良好であること、②比較的大きな粒径（平均粒径が150～500 μ m）のポリマーが製造できること、③生成したポリマーが重合装置や攪拌翼等に付着しないこと、④生成したポリマー粒子間の凝集がないこと、⑤生成したポリマーの吸水性能に悪影響を及ぼさないこと、等の如き性能が求められている。

【0004】このうち、①、③、④は安定に製造を行なう上で当然のことであると考えられる。また、②については、一般に平均粒径が100 μ m以下の微粒子状吸水性ポリマーは、その取扱いに粉塵が発生したり、紙お

むつ等の衛生材料に加工して使用する際に表面にぬめりが生じたり、或いは吸水の際にいわゆる“ままこ”現象が起きやすい等の問題があるためである。さらに、⑤については、重合に用いた分散剤や界面活性剤は、生成した吸水性ポリマーの表面にある程度残存するためである。

【0005】このような要求性能に対して、これまでも種々な重合分散剤や界面活性剤を用いた吸水性ポリマーの製造方法が提案されている。例えば、①特公昭54-30710号公報には、HLBが3～6のソルビタン脂肪酸エステルを用い、モノマー濃度を40重量%以上とした吸水性ポリマーの製造方法が開示されている。次に、②特公昭60-25045号公報には、HLBが8～12の界面活性剤を用いた吸水性ポリマーの製造方法が開示されている。また、③特公平3-38288号公報には、重合温度で油溶性であるセルロースエステル又はセルロースエーテルを保護コロイド（重合分散剤）として用い、モノマー濃度を40重量%以上とした吸水性ポリマーからなる吸水材料が開示されている。さらに、④特開平3-231901号公報には、親油性（疎水性）の無機微粉末を重合分散剤として用いることを特徴とする逆相懸濁重合方法が提案されている。

【0006】しかしながら、上記①の方法で得られる吸水性ポリマーは、粒径が小さくなり過ぎるため、粉塵問題や“ままこ”現象が起き易いという問題がある。次に、上記②の方法では、重合安定性が充分ではなく、粒子間の凝集も起き易いという問題がある。また、上記③では、比較的大きなポリマーが生成するが、粒子間の凝集や重合装置への付着等の問題が発生する。一方、上記④の方法は、重合安定性が非常に良好であり、しかも得られるポリマーの粒径が大きく、かつ、粒子間の凝集や重合装置への付着等の問題が全く見られないものの、得られたポリマーの吸水性能の点で問題がある。すなわち、ポリマー表面に残存している無機微粉末の疎水性が強過ぎるため、吸収速度が非常に遅く、飽和吸収量も低いという欠点を有している。

【0007】本発明者らは、このような従来の問題を解決すべく鋭意研究を進めた結果、疎水性無機微粉末を重合分散剤とし、逆相懸濁重合法により吸水性ポリマーを製造し、次いでこれにカチオン性界面活性剤及び親水性の無機微粉末を付着させることにより、吸水性（飽和吸水量、吸水速度、ゲル強度）が改良された吸水性ポリマーを、重合安定性良く、しかも重合槽壁や攪拌装置等へのポリマーの付着なしに製造しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、 α 、 β -不飽和カルボン酸、その誘導体又はそれらの塩よりなる群から選ばれた1又は2以上のモノマーの水溶液を、疎水性の無機微粉末を重合分散剤とする油中水滴型

の逆相懸濁法で重合して吸水性ポリマーを製造し、次いで得られた吸水性ポリマーの表面を、カチオン性界面活性剤及び親水性の無機微粉末で処理することを特徴とする、吸水性能の改良された吸水性ポリマーの製造方法を提供するものである。

【0009】以下、本発明の方法を説明する。本発明の方法では、まず α 、 β -不飽和カルボン酸、その誘導体又はそれらの塩よりなる群から選ばれた1又は2以上のモノマーの水溶液を、疎水性の無機微粉末を重合分散剤とする油中水滴型の逆相懸濁法で重合して吸水性ポリマー、好ましくは多孔質の吸水性ポリマーを製造する。

【0010】ここで油中水滴型の逆相懸濁法について説明すると、逆相懸濁法は出発原料であるモノマー水溶液を、分散剤を加えた有機分散媒中に分散、懸濁し、重合開始剤を添加し、さらに必要に応じて均一（内部）架橋剤を添加して、逆相懸濁状態で重合を行なうものである。より詳しく説明すると、まず重合槽に予め重合分散媒と重合分散剤を入れ、重合温度にまで加熱し、攪拌しておく。本発明の方法では、この重合分散剤として、後述する疎水性の無機微粉末を用いる。一方、これとは別にモノマー水溶液を調製し、これに重合開始剤を加えたものを用意しておき、これを前記重合槽に滴下し、重合を行なう。なお、ポリマーを架橋するために、水溶性架橋剤を予めモノマー水溶液に溶解させておいてもよいし、或いは重合中や重合終了後に水溶性架橋剤を添加してポリマーを架橋してもよい。重合終了後、ポリマーを取り出して乾燥させる。なお、乾燥する前に重合分散媒との共沸脱水によって、ある程度水分を除去してもよい。このような逆相懸濁法により吸水性ポリマーを製造する。

【0011】また、上記と同じ逆相懸濁重合法ではあるが、重合分散剤として疎水性の無機微粉末を用い、上記重合で用いるモノマー水溶液中に疎水性相を分散させておき、特開昭62-106902号公報に記載されている方法と同様にして、逆相懸濁状態で重合を行なってもよい。この方法によれば、多孔質の吸水性ポリマーを製造することができる。すなわち、上記重合の際、モノマー水溶液中に水溶性界面活性剤及び／又は水溶性高分子分散剤を加え、これに疎水性有機化合物相を分散させて、いわゆるO/Wエマルジョンを形成し、これを重合槽に滴下して多孔質の吸水性ポリマーを製造することができる。このものは吸水性、通気性、弾力性に富むため、好ましいものである。

【0012】本発明の方法で用いるモノマーとしては、 α 、 β -不飽和カルボン酸、その誘導体又はそれらの塩であり、これらは、単独で用いてもよいし、或いは2種以上を併用してもよい。また、必要に応じて他の水溶性を有するオレフィン性モノマーを50重量%以下の割合で用いて共重合を行なうことも可能である。また、デンプン、セルロースなどの成分を用いて、これらの原料モノ

ノマーを、この成分にグラフト共重合することもできる。具体的には、アクリル酸、アクリル酸塩（通常、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩）、メタクリル酸、メタクリル酸塩（通常、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩）、マレイン酸、アクリルアミド、2-アクリル-2-メチルプロパンスルホン酸、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、アクリロニトリル等が挙げられる。通常、アクリル酸或いはメタクリル酸1~90モル%と、アクリル酸塩或いはメタクリル酸塩99~100モル%との混合物が好適に用いられる。重合の際には、通常、これらのモノマーの20~75重量%、好ましくは25~50重量%の水溶液を、原料として用いる。

【0013】次に、重合分散媒としては、重合不活性で、水を溶解しない性質を有するものが用いられ、具体的にはn-ペンタン、n-ヘキサン、n-ペンタン等の脂肪族飽和炭化水素、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロヘキサン、デカリン等の脂環式飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、クロルベンゼン、ブロムベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素等が挙げられる。これら重合分散媒の使用量は、特に限定はないが、モノマー水溶液（多孔性ポリマー重合時はO/Wエマルジョン）100重量部に対して、10~500重量部、好ましくは30~400重量部とするのが好ましい。これらの分散媒は、モノマー滴下前に50℃以上に加熱、攪拌して用いられる。

【0014】また、本発明においては重合分散剤として、疎水性の無機微粉末を用いる。無機微粉末としては、例えばシリカ、酸化アルミニウム、酸化チタン等が挙げられ、疎水性のものであればそのまま、或いは親水性のものであれば、これに表面処理を施して疎水性（親油性）としたものが用いられる。具体的には、シリカ系の無機微粉末の表面のシラノール基を化学的に処理して疎水化したものや、コーティング、表面の反応点へのグラフト重合、放射線やプラズマの照射等によって疎水化処理したもの、或いは酸化アルミニウム系や酸化チタン系の無機微粉末に同様の処理を施したもの等が挙げられる。なお、無機微粉末の一次粒子径は通常、5nm~10 μ m程度である。これら疎水性微粉末の使用量は、その疎水化度により異なるが、通常、重合分散媒の0.01~5重量%、好ましくは0.1~3重量%である。本発明の方法では、特に重合分散剤として疎水性の無機微粉末を用いているため、疎水性の溶媒中にモノマーを安定に分散させ、取扱い易い粒径の重合体を得ることができると共に、重合装置や攪拌機等へのポリマーの付着をほとんどなくすることができる。

【0015】さらに、重合開始剤としては、特に制限はなく、各種アルキルパーエステル、過酸化水素、過硫酸塩、過塩素酸塩、アゾ化合物等が挙げられ、これらの1

種又は2種以上を用いることができるが、とりわけ過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムなどの過硫酸塩、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロリド等の水溶性重合開始剤が好ましい。重合開始剤の使用量は、通常、モノマーに対して0.001~10重量%、好ましくは、0.01~5重量%である。

【0016】なお、ポリマーの全体(内部)を架橋するための架橋剤として、重合前、重合時、或いは重合後の任意のときに、公知の任意の架橋剤を使用することができる。具体的には例えば、ポリグリシジル化合物〔(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)プロピレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)グリセリンジグリシジルエーテルなど〕、ポリアリル化合物(ジアリルフタレートなど)、ポリビニル化合物(ジビニルベンゼンなど)、ハロエポキシ化合物(エピクロルヒドリンなど)、ポリアルデヒド(グルタルアルデヒドなど)、ポリアミン、ポリオール、多価金属塩等が挙げられる。このような架橋剤の使用量は、原料モノマーに対して、通常、0.001~10重量%、好ましくは0.01~5重量%である。

【0017】これらの成分を添加して、上記した如き逆相懸濁重合法により重合を行なって、吸水性ポリマーを製造することができる。これら吸水性ポリマーとして具体的には例えば、アクリル酸重合体、アクリル酸塩重合体、メタクリル酸重合体、メタクリル酸塩重合体、イソブチレン-マレイン酸共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体けん化物、アクリル酸-アクリルアミド共重合体、デンプン-アクリル酸グラフト共重合体中和物、デンプン-アクリロニトリルグラフト共重合体加水分解物等が挙げられる。なお、多孔質の吸水性ポリマーを製造する場合には、多孔質のものとするために、上記の如く、さらに水溶性界面活性剤及び/又は水溶性高分子分散剤と、疎水性有機化合物とを用いる。すなわち、上記重合の際、モノマー水溶液中に水溶性界面活性剤及び/又は水溶性高分子分散剤を加え、これに疎水性有機化合物相を分散させて、いわゆるO/Wエマルジョンを形成し、これを重合槽に滴下して多孔質の吸水性ポリマーを製造することができる。

【0018】ここで水溶性界面活性剤としては、水溶性であれば特に限定はなく、任意の界面活性剤が用いられる。それらの中でも特に、ラウリル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリル硫酸ナトリウムなどの長鎖アルキル硫酸塩類や、モノステアリン酸ポリオキシエチレングリセリンエステルなどの脂肪酸エステル類が好ましい。また、水溶性高分子分散剤としては例えば、部分けん化ポリビニルアルコールや変性ポリビニルアルコール等が挙げられる。なお、けん化度は60~95モル%程度のものが用いられ、重合度は100~3000程度である。これらの添加量は、通常、それぞれモノマー水溶液に対して、0.001~20重量%、好ましくは0.01~

10重量%である。

【0019】また、疎水性有機化合物としては、前記した重合分散媒と同じものを用いるのが普通である。例えば、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ペンタン等の脂肪族飽和炭化水素、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロヘキサン、デカリン等の脂環式飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、クロルベンゼン、ブロムベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素、脂肪族アルコール、脂肪族ケトン類、脂肪族エステル類等が挙げられる。これら疎水性有機化合物の添加量は、モノマー水溶液100重量部に対して、1~500重量部、好ましくは20~300重量部の範囲である。

【0020】以上の如くして、逆相懸濁重合法により重合を行なって、吸水性ポリマー、好ましくは多孔質の吸水性ポリマーを製造する。なお、重合条件は特に制限はなく、常法により行なえばよい。通常、重合温度は50℃以上、好ましくは60~90℃である。また、重合時間は通常、30分以上が好ましい。重合終了後、ポリマーを取り出して乾燥させる。なお、乾燥する前に重合分散媒との共沸脱水により、ある程度水分を除去してもよい。

【0021】次いで得られた吸水性ポリマーの表面を、カチオン性界面活性剤及び親水性の無機微粉末で処理する。カチオン性界面活性剤と親水性の無機微粉末の処理の順序には特に制限はない。得られた吸水性ポリマーの表面を、カチオン性界面活性剤で処理し、さらに親水性の無機微粉末で処理してもよいし、或いは先に親水性の無機微粉末で処理してから、カチオン性界面活性剤で処理してもよい。また、これらの処理を同時に行なうこともできる。

【0022】ここでカチオン性界面活性剤での処理について述べると、得られた吸水性ポリマーにカチオン性界面活性剤を添加し、表面処理を行なう。カチオン性界面活性剤の添加は重合終了後であればいつでもよく、乾燥前のスラリーに添加して一定時間攪拌後、乾燥してもよいし、或いは乾燥後のポリマーに添加してもよい。

【0023】ここで、カチオン性界面活性剤としては特に限定はないが、4級アンモニウム塩が好ましい。具体的には例えばジオレイルジメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、ベンジルジメチルステアリルアンモニウムクロライドなどのジアルキルジメチルアンモニウムハライド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライドなどのアルキルトリメチルアンモニウムハライド等が好ましい。カチオン性界面活性剤の添加量は、生成する吸水性ポリマーに対して、0.01~5重量%、好ましくは0.05~3重量%である。添加量が0.01重量より少ないと十分に吸水速度が改善されない。一方、添加量が5重量%を超えるとポリマーの粉体

特性が著しく低下するため好ましくない。

【0024】このようにカチオン性界面活性剤により吸水性ポリマー表面の処理をした後、処理する前、或いは処理と同時に、親水性の無機微粉末を混合し、表面処理を行なう。この親水性の無機微粉末での処理も重合終了後であればいつでもよく、乾燥前のスラリーに添加して一定時間攪拌後、乾燥してもよいし、或いは乾燥後のポリマーに添加してもよい。ここで親水性の無機微粉末としては特に限定はないが、特に親水性微粒子状のシリカ、チタニア、アルミナ或いはこれらの混合物が好ましい。このものの粒径は通常、5 nm～10 μm程度である。また、添加量は、通常、処理するポリマーに対して、0.01～10重量%、好ましくは0.1～5重量%である。

【0025】なお、本発明では、カチオン性界面活性剤と親水性の無機微粉末を添加することは、どちらも必須である。カチオン性界面活性剤のみを添加した場合には、吸収速度や飽和吸収量はある程度改善されるが、ゲル強度が低下するため好ましくない。一方、親水性の無機微粉末のみを添加した場合には、吸収速度や飽和吸収量の改善が充分でないため好ましくない。ところが、本発明の方法のように、両者を併用することにより、初期吸収速度や飽和吸収量が大きく、しかもゲル強度の大きい吸水性ポリマーが得られる。

【0026】

【実施例】次に本発明を実施例により詳しく説明する。

実施例1

攪拌機、還流冷却管、モノマー滴下口及び窒素ガス導入管を備えた2リットル容の4つ口フラスコに、シクロヘキサン720 gと疎水性のシリカ微粉末（日本アエロジル社製、商品名：R-972D、平均一次粒子径=16 nm）2.0 gを加えて攪拌し、窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を追い出し、70℃まで昇温した。

【0027】一方、別のフラスコ中で、水酸化ナトリウム86 gを水300 gに溶解し、これにアクリル酸200 gを加えて中和し、調製した水溶液に、過硫酸アンモニウム0.79 g、部分けん化ポリビニルアルコール（日本合成化学社製、商品名：GH-17）1.0 g及びシクロヘキサン300 gを加えて攪拌し、窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を追い出し、O/Wエマルジョンを調製した。次に、前記4つ口フラスコを500 rpmの速度で攪拌しながら、これに前記O/Wエマルジョンを3時間かけて滴下した。次いで、架橋剤としてエチレングリコールジグリシジルエーテル（ナガセ化成社製、商品名：デナコールEX-810）200 mgを加え、さらに1時間攪拌した。次に、共沸脱水によって、165 gの水を抜き出した後（生成ポリマーの含水率=45重量%）、球状の含水ゲルを取り出し、減圧下、130℃で乾燥させ吸水性樹脂Aを得た。平均粒子径は370 μmであった。なお、重合は安定しており、しかも重合槽壁

や攪拌装置等へのポリマーの付着は見られなかった。

【0028】上記で得られた吸水性樹脂A 10 gに対して、ジオレイルジメチルアンモニウムクロライドの75%メタノール溶液65 mgを均一に添加し、30分間攪拌した後、さらに親水性のシリカ微粉末（徳山ソーダ社製、商品名：トクシールN、平均一次粒子径=20 nm）150 mgを加え、30分間攪拌し、80℃で1時間乾燥させて吸水性樹脂Bを得た。平均粒子径は370 μmであった。吸水性樹脂Bについて、以下の方法により、吸水性能（ゲル強度、飽和吸水量及び初期吸水速度）を測定した。結果を第1表に示す。

【0029】なお、上記の吸水性能は次のようにして測定した。

〔ゲル強度〕50ミリリットル容のビーカーに、前記樹脂（2 g）を入れ、これに純水（40 g）を一気に加え、20倍ゲルを作成する。これを1時間静置後、2つに分割し、それぞれを内径62 mmの円筒容器に入れ、上から直径60 mmの円板でゆっくり圧縮する。ゲルが荷重に耐えきれず、円板と円筒容器内壁の隙間からはみ出てくるまで圧縮し、そのまま10分間静置した後、ゲルの応力を測定する。2回の測定結果の平均値をゲル強度とした。

【0030】〔飽和吸水量〕60 mm×80 mmの不織布製の袋に前記樹脂（0.3 g）を入れ、これを0.9%の生理食塩水中に30分間浸漬する。その後、水中から取り出したサンプルを、30度に傾けた金網状で1分間水切りした後、その重量を測定する。ブランクの重量を差し引き、樹脂1 g当りに換算したものを飽和吸水量とした。

【0031】〔初期吸水速度〕直径20 mmの円筒容器（底部は不織布と金網で作製されている。）に前記樹脂0.1 gを均等に入れ、吸水測定機（協和精工社製）を用いて、前記樹脂が人工尿を吸収し始めてから1分間の吸収量（ml）を測定し、樹脂1 g当りに換算した値（ml/g）を初期吸収速度とした。なお、人工尿の組成を以下に示す。

【0032】・人工尿の組成

| | | |
|-------------------------------------|-------|-----|
| H ₂ O | 97.09 | wt% |
| H ₂ NCONH ₂ | 1.94 | wt% |
| NaCl | 0.80 | wt% |
| MgSO ₄ ・H ₂ O | 0.11 | wt% |
| CaCl ₂ | 0.06 | wt% |

【0033】実施例2

実施例1で得た吸水性樹脂A 20 gに、ベンジルジメチルステアリルアンモニウムクロライド0.5 gを添加し、70℃で1時間攪拌した後、室温まで冷却し、これに親水性のシリカ微粉末（徳山ソーダ社製、商品名：トクシールN、平均一次粒子径=20 nm）300 gを加え、30分間攪拌して吸水性樹脂Cを得た。平均粒子径は370 μmであった。この樹脂の吸水性能の測定結果を第

1表に示す。

【0034】実施例3

攪拌機、還流冷却管、モノマー滴下口及び窒素ガス導入管を備えた2リットル容の4つ口フラスコに、シクロヘキサン720gと、疎水性のシリカ微粉末（日本アエロジル社製、商品名：R-972D、平均一次粒子径=16nm）2.0gを加えて攪拌し、窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を追い出し、70℃まで昇温した。

【0035】一方、別のフラスコ中で、水酸化ナトリウム86gを水300gに溶解し、これにアクリル酸200gを加えて調製した水溶液に、過硫酸アンモニウム0.79g、部分けん化ポリビニルアルコール（日本合成化学社製、商品名：GH-17）1.0g及びシクロヘキサン300gを加えて攪拌し、窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を追い出し、O/Wエマルジョンを調製した。次に、上記4つ口フラスコを500rpmの速度で攪拌しながら、O/Wエマルジョンを3時間かけて滴下した。次いで、架橋剤としてエチレングリコールジグリシジルエーテル（ナガセ化成社製、商品名：デナコールEX-810）200mgを加え、さらに1時間攪拌した。

【0036】次に、共沸脱水によって165gの水を抜き出した後（生成ポリマーの含水率=45重量%）、セチルトリメチルアンモニウムクロライドの29%水溶液4.8gを加え、70℃で10分間攪拌した。室温まで冷却後、生成した含水ゲルを取り出し、減圧下、110℃で6時間乾燥させた。得られた吸水性樹脂10gに対して、親水性のシリカ微粉末（徳山ソーダ社製、商品名：トクシールN、平均一次粒子径=20nm）150mgを加え、30分間攪拌して吸水性樹脂Dを得た。平均粒子径は370μmであった。この樹脂の吸水性能の測定結果を第1表に示す。なお、重合は安定しており、しか

も重合槽壁や攪拌装置等へのポリマーの付着は見られなかった。

【0037】実施例4

実施例3において、セチルトリメチルアンモニウムクロライドの29%水溶液の代わりに、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライドの33%水溶液4.2gを用いたこと以外は、実施例3と同様にして吸水製樹脂Eを得た。平均粒子径は370μmであった。この樹脂の吸水性能の測定結果を第1表に示す。

【0038】比較例1

実施例1において得られた、表面処理を行っていない吸水性樹脂Aの吸水性能の測定結果を第1表に示す。

【0039】比較例2

実施例1において得られた、表面処理を行っていない吸水性樹脂A10gに対して、カチオン性界面活性剤を加えずに、親水性のシリカ微粉末（徳山ソーダ社製、商品名：トクシールN、平均一次粒子径=20nm）150mgのみを加えて30分間攪拌し、吸水性樹脂Fを得た。平均粒子径は370μmであった。この樹脂の吸水性能の測定結果を第1表に示す。

【0040】比較例3

実施例1において得られた、表面処理を行っていない吸水性樹脂A10gに対して、親水性のシリカ微粉末を加えずに、ジオレイルジメチルアンモニウムクロライドの75%メタノール溶液65mgを均一に添加し、30分間攪拌して吸水性樹脂Gを得た。平均粒子径は370μmであった。この樹脂の吸水性能の測定結果を第1表に示す。

【0041】

【表1】

第1表

| | 吸水性樹脂 の種類 | ゲル強度 (g/cm ³) | 飽和吸水量 (g/g) | 初期吸水速度 (ml/g) |
|------|--------------|------------------------------|----------------|------------------|
| 実施例1 | B | 198 | 70 | 24 |
| 実施例2 | C | 147 | 68 | 32 |
| 実施例3 | D | 172 | 70 | 30 |
| 実施例4 | E | 223 | 73 | 25 |
| 比較例1 | A | 170 | 41 | 12 |
| 比較例2 | F | 219 | 66 | 16 |
| 比較例3 | G | 110 | 68 | 25 |

【0042】

【発明の効果】本発明の方法によれば、飽和吸水量、吸水速度、ゲル強度が著しく改善されていて、吸水性能の極めて良好なポリマーを製造することができる。しかも

20 本発明の方法は、重合安定性が良く、重合槽壁や攪拌装置等へのポリマーの付着もない。従って、本発明は、衛生材料、農業・園芸材料等の分野で極めて有効に利用することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 福本 祐二

山口県徳山市新宮町1番1号 出光石油化学株式会社内